Menge Ameisensäure anstatt in 1 Liter Wasser in 2 Liter gelöst wurde; es zeigte sich, wie aus Tabelle IV hervorgeht, daß dann gute Resultate erhalten werden.

Die Konzentration der Ameisensäure muß also so gewählt werden, daß sie nicht mehr als 0,5 g pro Lit. Flüssigkeit beträgt.

Zum Schlusse wurden dann noch einige Versuche zur Bestimmung der Ameisensäure nach vorhergehendem Abdestillieren unternommen. Die Destillation der Ameisensäure wurde genau in der früher geschilderten Weise ausgeführt und das Destillat dann nach der neuen Methode behandelt. Die so erhaltenen Werte sind, wie aus Tabelle V hervorgeht, sehr genau.

Tabelle V.

Nummer	Angewand. Menge Ameisen- säure	Berechnete Menge Kamel	Gefundene Menge Kamel	Differenz in Gramm	Gefundene Menge Ameisen- säure	Differenz in Gramm	Gefundene Menge Ameisen- säure in %	Differenz in %
1	0,4602	4,7091	4,7035	— 0,0055	0,4596	— 0,0006	99,88	— 0,12
2	0,4602	4,7091	4,6984	— 0,0107	0,4591	— 0,0011	99,77	— 0,23
3	0,4602	4,7091	4,7041	— 0,0050	0,4597	— 0,0005	99,92	— 0,08
4	0,4602	4,7091	4,7109	+ 0,0018	0,4604	+ 0,0002	100,05	+ 0,05
5	0,4602	4,7091	4,7052	— 0,0039	0,4598	— 0,0004	99,92	— 0,08
6	0,4602	4,7091	4,6997	— 0,0094	0,4593	— 0,0009	99,80	— 0,20

Über die Aufspaltung des Pyridins;

VON

W. König und R. Bayer.

(Vorläufige Mitteilung.)

Vor kurzem veröffentlichten F. Reitzenstein und W. Breuning in diesem Journal¹⁾ unter gleichem Titel eine interessante Arbeit, in welcher sie an mehreren Beispielen nachwiesen, daß für die Sprengung des Pyridinringes unter gleichzeitiger Bildung sogenannter „Pyridinfarbstoffe“ nicht nur das von Zincke²⁾ zuerst verwendete 2,4-Dinitrochlorbenzol (bzw. dessen Derivate) und die von König³⁾ benutzten Halogencyanide in Frage kommen, sondern daß noch eine ganze Reihe anderer — insbesondere auch anorganischer — Stoffe dazu befähigt sind. Hierbei entstehen zunächst Additionsprodukte der betreffenden Substanzen an Pyridin, welche weiterhin bei Einwirkung primärer oder sekundärer Amine in Farbstoffcharakter besitzende Verbindungen der allgemeinen Formel:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 83, 97 ff.

²) Ann. Chem. 330, 361.

³) Dies. Journ. [2] 69, 105.

Die genannten Forscher erzielten positive Resultate 1. mit Chlor, 2. mit Di-aryloxalimidchloriden, 3. mit Phosphorpentachlorid und 4. mit Monimidchloriden vom Typus des Benzanilidimidchlorids. Von diesen Substanzen sind die unter 1. und 2. genannten sehr gut, die unter 3. und 4. aufgeführten nur in relativ geringem Grade zur Erzeugung von Pyridinfarbstoffen geeignet.

Da wir uns — im Anschluß an mehrere in der Habilitationsschrift des Einen von uns¹⁾ mitgeteilte Beobachtungen — schon seit längerer Zeit ebenfalls mit einer systematischen Untersuchung aller derjenigen Substanzen beschäftigen, welche infolge ihres Aufbaus aus zwei negativen Hälften von vornherein zur Sprengung des Pyridinrings geeignet erscheinen, so möchten wir, im Hinblick auf die zitierte Abhandlung, einstweilen in aller Kürze die bisherigen Ergebnisse unserer Arbeiten mitteilen. Angaben über die Einzelheiten sollen später folgen.

Bei der Prüfung der in Betracht kommenden Stoffe wurde im allgemeinen so verfahren, daß man sie zunächst bei mäßiger Temperatur, und wenn dann keine nennenswerte Umsetzung eintrat, beim Siedepunkte des Pyridins mit diesem reagieren ließ. Es wurde dann jedesmal versucht, das primäre Additionsprodukt zu fassen, was in vielen Fällen auch gelang. Hierauf wurde dieses oder das ursprüngliche Reaktionsgemisch mit einem geeigneten Amin umgesetzt. Als solches diente vielfach Anilin, meistens jedoch Dihydro- α -methyldol, weil dies einen Farbstoff liefert, der sich sowohl wegen seiner guten färberischen Eigenschaften, wie wegen seiner charakteristischen Absorptionskurve²⁾ besonders leicht identifizieren läßt.

Im folgenden sollen nunmehr die bisher untersuchten Verbindungen etwa in derjenigen Reihenfolge aufgeführt werden, wie die Fähigkeit der aus ihnen entstehenden Pyridin-Additionsprodukte zur Umsetzung mit Aminen wächst.

Von anorganischen Stoffen setzen sich nicht um: Phosphortrichlorid, Bortrichlorid, Siliciumtetrachlorid, Selentetrachlorid; in sehr geringem Grade: Schwefelchlorür, Selenchlorür, Thionylchlorid, Phosgen, Phosphoroxychlorid; mit leidlich guter Ausbeute an Pyridinfarbstoff: Thiophosgen und Phosphorsulfochlorid. Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel erhöht also die Reaktionsfähigkeit wesentlich, was auch für die nunmehr zu besprechenden organischen Verbindungen gilt.

¹⁾ Beiträge zur Chemie der Pyridinfarbstoffe von W. König. Würzburg 1907, S. 46 ff.

²⁾ Vgl. hierüber die Diss. von G. A. Becker: „Über den Zusammenhang zwischen Farbe u. Konstitution der Pyridinfarbstoffe aus sekundären Aminen.“ Dresden 1910.

Von diesen lieferten kein Resultat: Chlorpikrin, Benzotrichlorid, die drei Nitrobenzoylchloride, Zimtsäurechlorid, Oxalylchlorid, Äthoxalylchlorid, Limonen- und Pinennitrosochlorid, α, β -(trans)-Dibromzimtsäure, 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol, Isatinchlorid, Dichlor- und Dibrom- α - und β -naphtochinon, Chinondichlordiimid, Succinimidbromid, Phthalylchlorid¹⁾, 4-Nitrochlorbenzol, 4-Nitrofluorbenzol, 4-Nitrochlor-naphthalin, Trichlormethylsulfonchlorid, Fluoresceinchlorid. Die letzten fünf Verbindungen scheinen im Gegensatz zu den vorher genannten nicht einmal Additionsprodukte mit Pyridin zu liefern, selbst nicht bei Gegenwart von metallischem Kupfer oder Kupferjodür.

In sehr geringer Menge konnte dagegen Farbstoffbildung unzweifelhaft konstatiert werden bei Substanzen wie: Mucoschlor- und Mucobromsäure, Di-, Tri- und Tetrachlorchinon, Chloracetessigester, α -Chlorcrotonsäure, Chlorfumarsaures Äthyl, α, β -(syn)-Dibromzimtsäure, Bromacetylen, Chlorglyoxim und Perchlormethylmercaptan ($\text{CCl}_3\text{S}-\text{Cl}$). Hierher gehört ferner das von uns ebenfalls untersuchte Benzanilidimidchlorid.

Wesentlich besser setzen sich um die meisten Aryljodidchloride und die Chlorthioameisenester, wie z. B.:

Da, wie Zincke²⁾ angibt, gewisse Derivate des Dinitrochlorbenzols, z. B. Pikrylchlorid oder 1,3,6,4-Dinitrochlorphenol³⁾ sich nicht zur Darstellung von Pyridinfarbstoffen eignen, so wurden eine Anzahl anderer Abkömmlinge jener Verbindung ebenfalls untersucht und zwar: 2,4-Dinitrofluorbenzol, 3,5,4-Dinitrochlorbenzoesäure und deren Methylester, 2,4-Dinitrochlorbenzol-6-sulfonsaures Kalium, 2,6-Dinitrochlorbenzol-4-sulfonsaures Kalium, 2,4-Dinitro-5-methyl-1-chlorbenzol, 2,6-Dinitro-4-methyl-1-chlorbenzol, 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Sämtliche Substanzen lieferten wohlcharakterisierte primäre Umsetzungsprodukte mit Pyridin, die ihrerseits wiederum glatt Farbstoffe zu erzeugen vermochten. — Gleiches gilt von dem dem Bromcyan analogen Dibromfuroxan.

Während die Reaktionsfähigkeit der eben angeführten Stoffe mit ziemlicher Sicherheit vorausgesehen werden konnte, war dies nicht im gleichen Maße der Fall bei den folgenden Verbindungen, die indessen teilweise sogar außerordentlich energisch reagieren. Es sind dies: 1. Isocyanphenylchlorid,

¹⁾ Dies gibt in glatter Reaktion ein weißes, sich schnell rot färbendes Additionsprodukt. ²⁾ Ann. Chem. 330, 374. ³⁾ Dies. Journ. [2] 82, 9.

$C_6H_5-N=C\begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix}$, 2. Substanzen von der allgemeinen

Formel: wo X gleich O, S, NH oder
-CH-CH- ist, also die n-Ha-
logen-Oxazole, -Thiazole,
-Imidazole und die Derivate des

α -Chlorchinolins.¹⁾ 3. Dichlor- und Dibromindenon und dessen Derivate. Sie übertreffen in ihrer Reaktionsfähigkeit das Dinitrochlorbenzol, da sie sogar β - und γ -substituierte Pyridinringe aufzuspalten vermögen. Sie liefern wohlcharakterisierte, gut kristallisierende Additionsprodukte der Formel:

die sich außerordentlich glatt mit Aminen in normaler Weise zu Pyridinfarbstoffen umsetzen. Auch sonst verhalten sich diese Additionsprodukte ganz analog dem Dinitrophenylpyridiniumchlorid. So geben sie z. B. mit Alkalien sehr leicht blaurot gefärbte, eine offene Methinkette enthaltende Pseudobasen. — Es lag natürlich nahe, die ganz ähnlich konstituierten, ebenfalls durch besondere Reaktionsfähigkeit des

einen ihrer Halogenatome ausgezeichneten Dichlor- und Dibrom- α - und β -naphthochinone zu untersuchen. Dabei ergab sich, daß diese Substanzen zwar normale Additionsprodukte lieferten, aber bei der nachfolgenden Umsetzung mit Aminen keine Pyridinfarbstoffe erzeugten, sondern in anderer, noch nicht aufgeklärter Weise reagierten, wofür jedenfalls ihre chinoide Funktion verantwortlich zu machen ist.

Aus dem vorstehenden erhellt, daß die von Reitzenstein und Breuning²⁾ vertretene Auffassung, welche „das Pyridin als einen Körper betrachtet, der auffallend widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel ist, sonst aber eine Aufspaltung des Ringes in einer wachsenden Zahl von Fällen zuläßt“ durchaus den Tatsachen entspricht. Es kann kein Zweifel darüber herrschen, daß sich zu den zahlreichen, bis jetzt bekannten Verbindungen, welche das Pyridin aufzuspalten vermögen, mit Leichtigkeit noch viele neue werden hinzufinden lassen. So kann man — um ein Beispiel anzuführen — mit ziemlich großer Sicherheit voraussagen, daß sich die von Nef³⁾ dargestellten

Mesoxanilidimidchloride $\begin{smallmatrix} Ar.N=C \\ Ar.N=C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} C=O$ glatt umsetzen werden.

Dresden, 16. März 1911.

¹⁾ Merkwürdig ist, daß sich das ganz ähnlich gebaute Isatinchlorid, obwohl es ein Additionsprodukt liefert, nicht zur Aufspaltung des Pyridinrings eignet.

²⁾ A. a. O., S. 111.

³⁾ Ann. Chem. 270, 286.